

Stati di Aggregazione della Materia

Per caratterizzare un sistema macroscopico occorre fornire i valori di 4 variabili
(**variabili di stato**)



Pressione: è la forza che agisce sull'unità di superficie

SI \rightarrow *pascal* (*pa*) = 1 *newton*/ m^2

Altre unità di misura, ancora utilizzate sono:

1 *atm* = 760 *mmHg* (a 0 °C) = 101,325 *pa*
760 *torr*

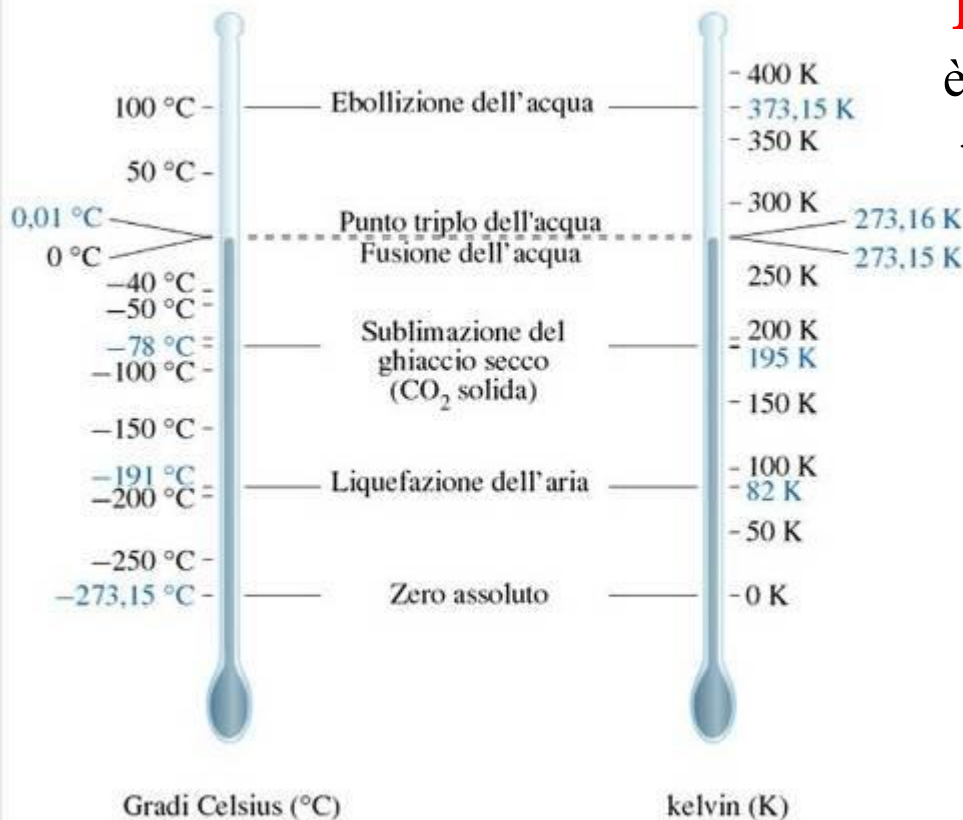
Volume : nel SI la sua unità di misura è il m^3 .

In chimica sono regolarmente usati il *litro*

(1 *l* = $10^{-3} m^3$)

ed il *millilitro*

(1 *ml* = 1 *cc* = $10^{-3} l$ = $10^{-6} m^3$)



Temperatura:

è una misura dell'energia cinetica media, $\langle E_c \rangle$, delle particelle costituenti un sistema

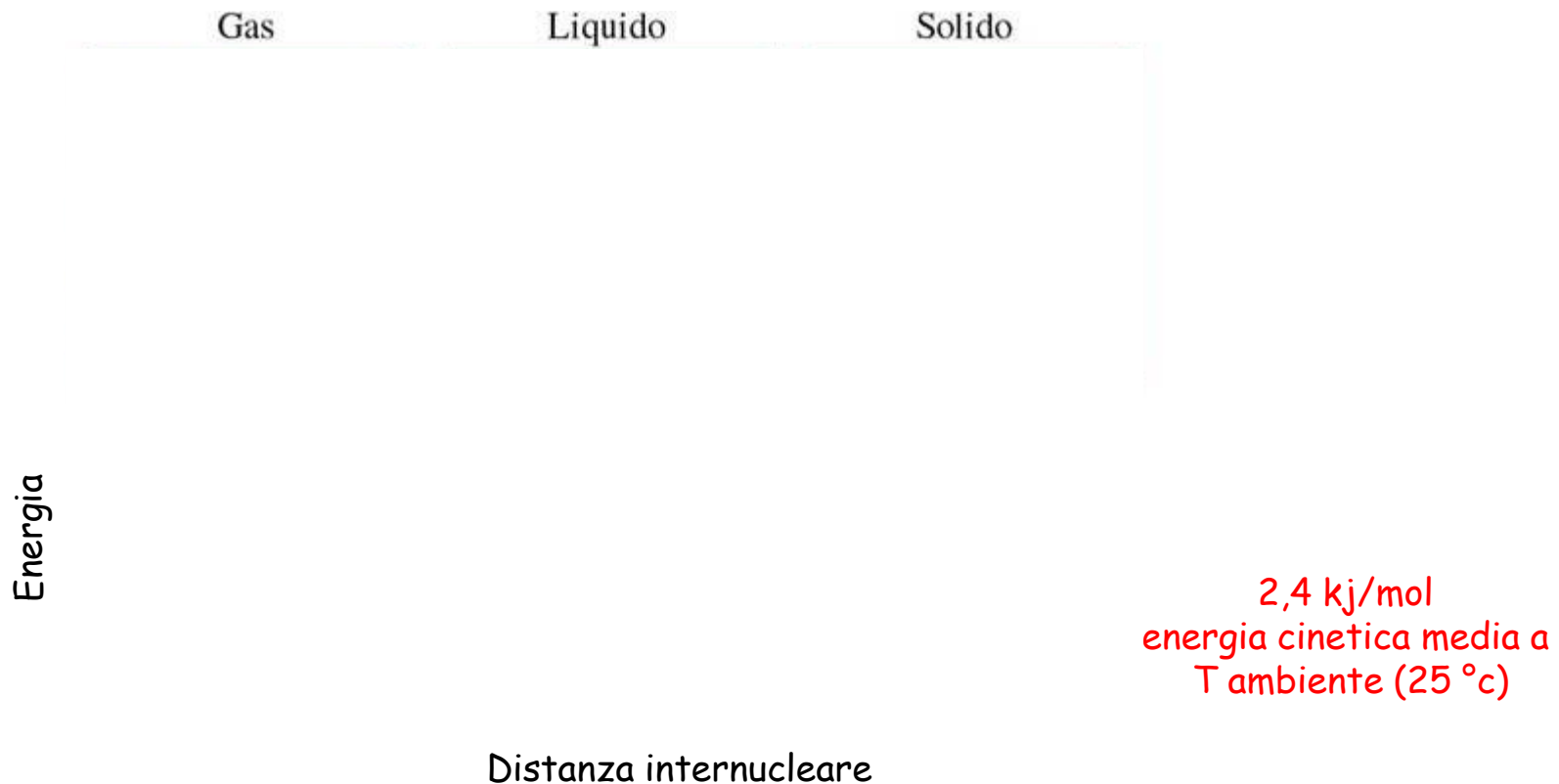
$$T \propto \langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle$$

Nel SI → Kelvin (K - scala assoluta)

Deriva dalla scale centigrada o Celsius (°C) che divide in 100 parti l'intervallo di Temperatura compreso tra fusione del ghiaccio ed ebollizione dell'acqua ad 1 *atm*

$$T \text{ (K)} = t \text{ (°C)} + 273,16$$

Numero di moli: (n) numero di particelle costituenti il sistema



- Un **gas** si distribuisce uniformemente in tutto il volume che ha a disposizione
- Un **liquido** ha volume proprio, ma assume la forma del recipiente in cui è contenuto
- Un **solido** ha volume e forma propria, e le particelle che lo costituiscono occupano posizioni ben definite nello spazio

Solidi

Cristallini

Amorfi

Quarzo
Cloruro di sodio
Saccarosio

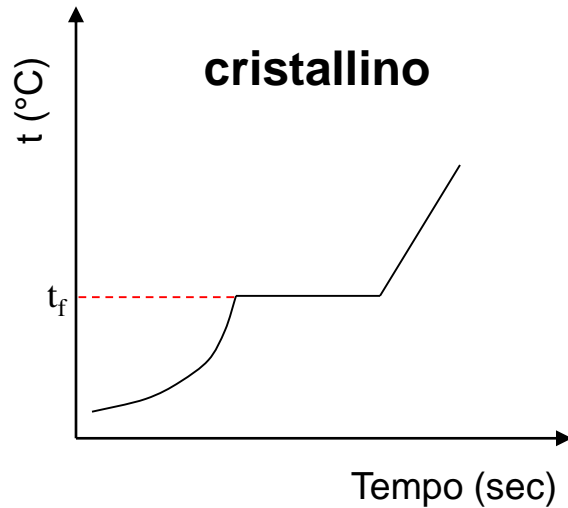
Vetri

In genere con il termine *solido* ci si riferisce allo stato cristallino

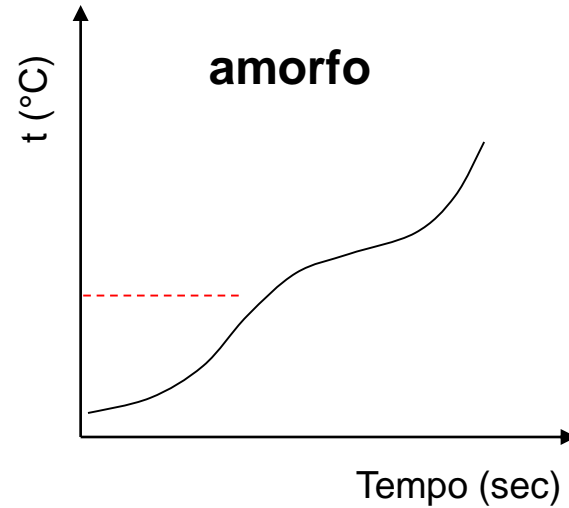
Le proprietà fisiche (es. *conducibilità elettrica e termica, durezza, indice di rifrazione*, etc) per un solido:

<i>cristallino</i>	→	anisotrope
<i>amorfo</i>	→	isotrope





Punto di fusione netto
alla temperatura t_f



Rammolliscono senza presentare
una netta transizione di fase

I cristalli:

sono caratterizzati da una *distribuzione ordinata e periodica* della materia che li costituisce (atomi, ioni o molecole)

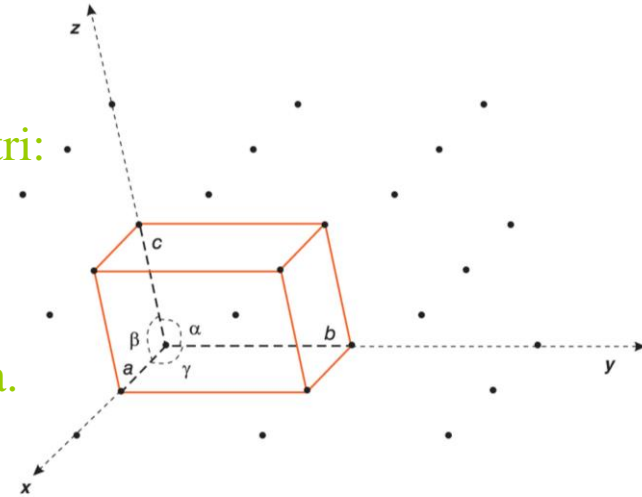
I punti nello spazio che vengono occupati dalla materia definiscono il reticolo cristallino e vengono chiamati *nodi*.

L'unità fondamentale per descrivere una struttura cristallina tridimensionale è la *cella elementare* o *cella unitaria*

Questa è costituita da un parallelepipedo definito da 6 parametri:

- 3 assi di ripetizione o traslazione (a, b, c);
- 3 angoli formati dagli assi tra di loro (α, β, γ)

a, b, c, α, β e γ vengono chiamati parametri o costanti di cella.



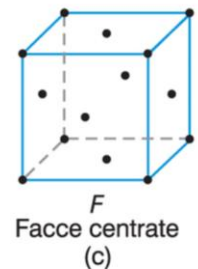
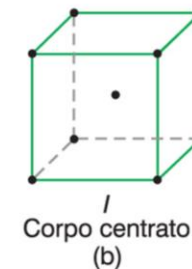
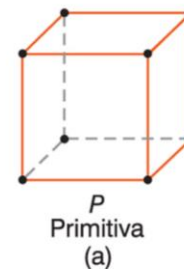
Per un determinato cristallo la scelta della *cella elementare* non è univoca.

Per convenzione viene scelta la cella che ha il volume minimo ed i parametri angolari (α, β, γ) con valori più vicino possibile a 90° .

Una *cella elementare* che abbia i nodi solo agli otto vertici è detta *primitiva*, **P**.

Se oltre ai nodi ai vertici ha:

- Un nodo al centro → *corpo centrato*, **I**
- Nodi ai centri delle sei facce → *facce centrate*, **F**



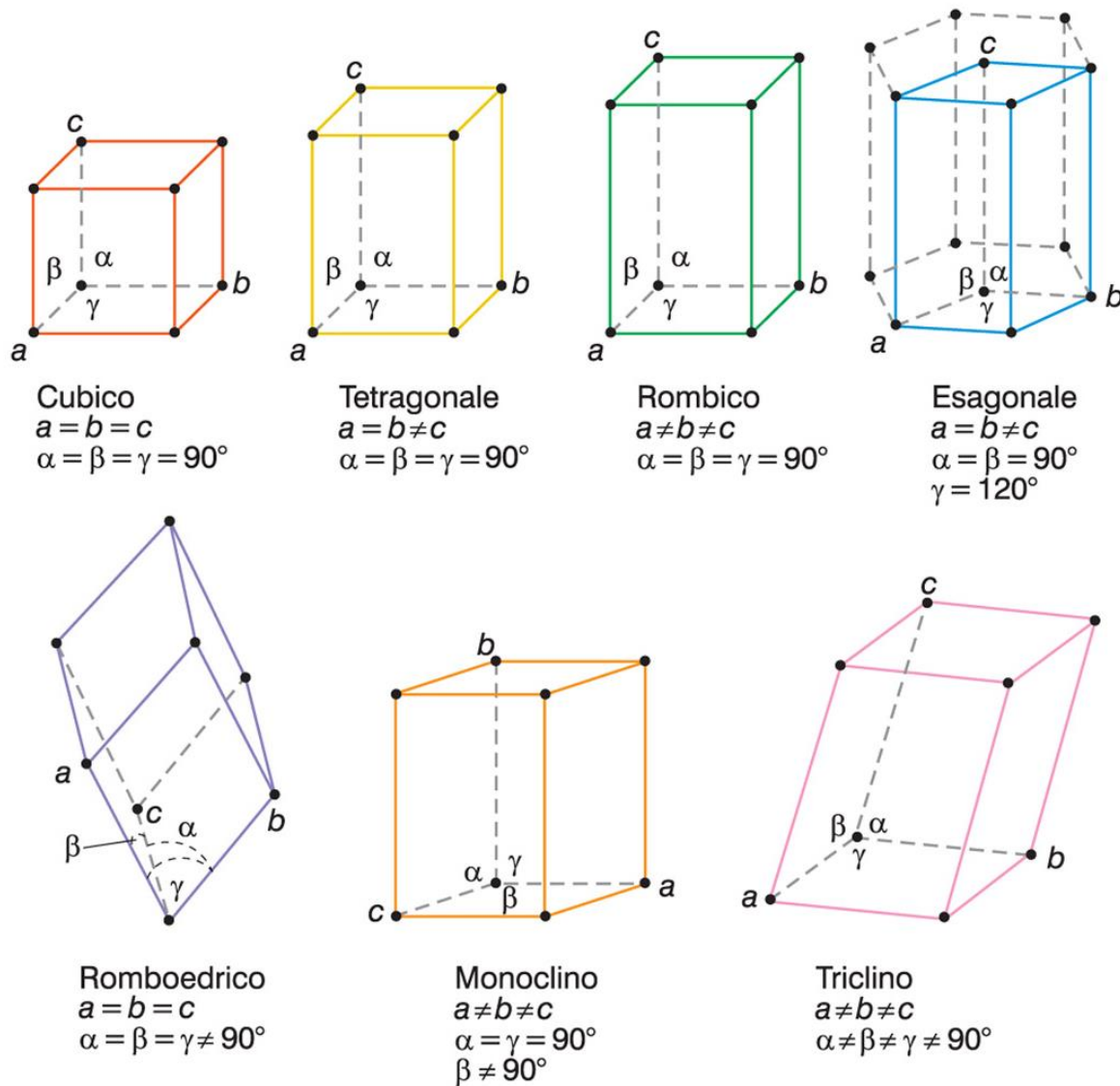
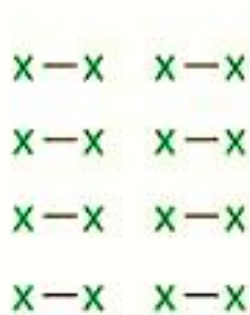


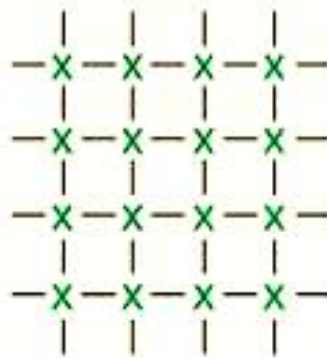
Figura 7.6 I sette sistemi cristallini e relazioni tra i parametri nelle celle elementari. La cella elementare esagonale primitiva rappresenta un terzo di un prisma a base esagonale che più chiaramente evidenzia la presenza di un asse di ordine 6.

Tipi di solidi cristallini



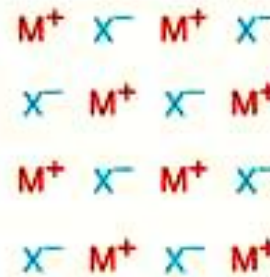
Molecolare

(a)



A reticolo
covalente

(b)



Ionico

(c)



Metallico

(d)

Tipo di solido	Punto di fusione	Proprietà elettrica	Durezza, fragilità
Metallico	Variabile	Conduttore	Durezza variabile Malleabile
Ionico	Da alto a molto alto	Solido non conduttore (conduttore se liquido)	Duro e fragile
Covalente	Molto alto	Solitamente non conduttore	Molto duro
Molecolare	Basso	Non conduttore	Tenero e fragile

Allotropia:

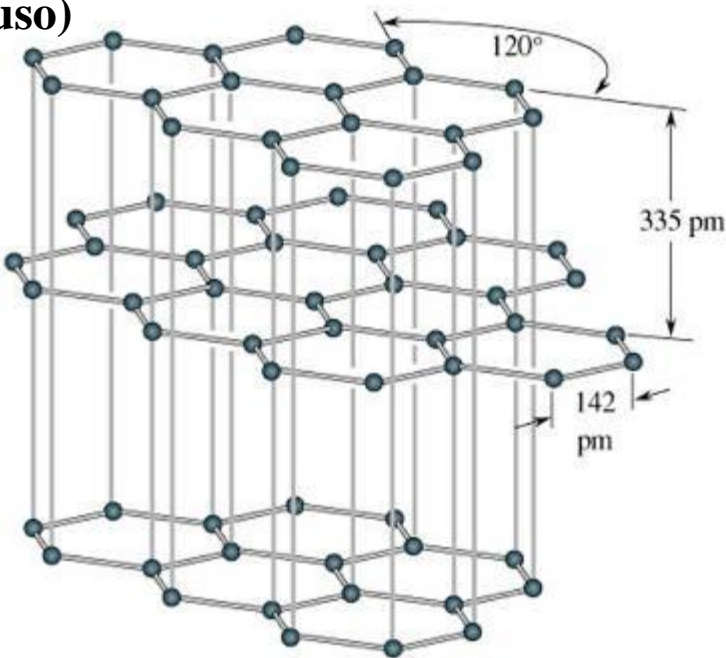
Quando un elemento esiste in forme diverse, che differiscono per il modo in cui gli atomi si legano tra loro e/o numero di atomi per molecola.

Es. zolfo S_8 (molecole di 8 atomi si S legati ad anello chiuso)

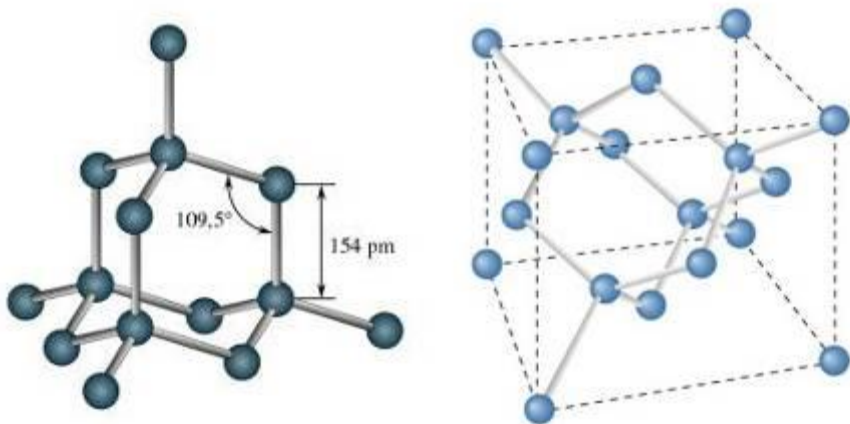
zolfo plastico (lunghe catene polimeriche)

Ossigeno (O_2) ed Ozono(O_3)

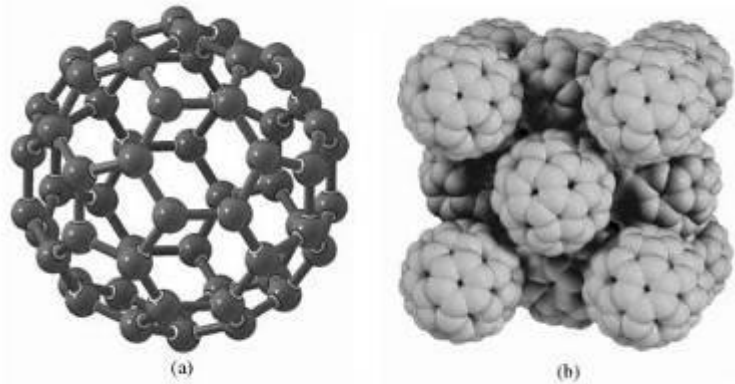
Grafite



Diamante



Fullerene



Polimorfismo:

Quando una stessa specie chimica presenta più forme cristalline

Es. $S_8 \rightarrow$ monoclinio ($S\alpha$) e rombico ($S\beta$)

Fe \rightarrow cubica a corpo centrato ($Fe\alpha$) per $T < 915\text{ }^{\circ}\text{C}$
cubica a facce centrate ($Fe\gamma$) per $T > 915\text{ }^{\circ}\text{C}$

Isomorfismo:

Sostanze chimicamente diverse che danno cristalli simili.

Es. carbonati di Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , $Mn^{2+} \rightarrow$ serie isomorfa con struttura romboedrica

Proprietà dei GAS

1. hanno bassa viscosità;
2. non hanno forma e volume propri;
3. sono altamente comprimibili;
4. sono completamente miscibili.

Si definisce *gas ideale* o *gas perfetto* un insieme di particelle (molecole o atomi) con le seguenti caratteristiche:

- a) le particelle sono puntiformi;
- b) interazione tra le particelle nulle;
- c) urti elastici tra le particelle.

Il comportamento di un *gas reale* si avvicina a quello *ideale* (o *perfetto*) a basse pressioni ed alte temperature.

I gas che più si avvicinano al *gas ideale* sono H_2 ed He .

Leggi di Boyle, di Charles, di Gay Lussac

queste mettono in relazione 2 delle 4 variabili tenendo costanti le altre.

Boyle (1660)

$$PV = \text{cost}$$

(legge isoterma: $t = \text{cost}$)

Charles (1787)

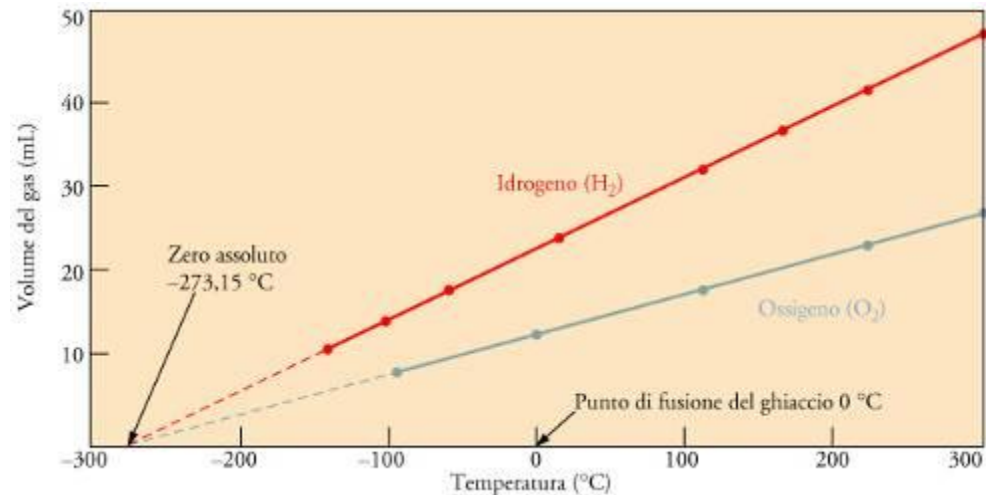
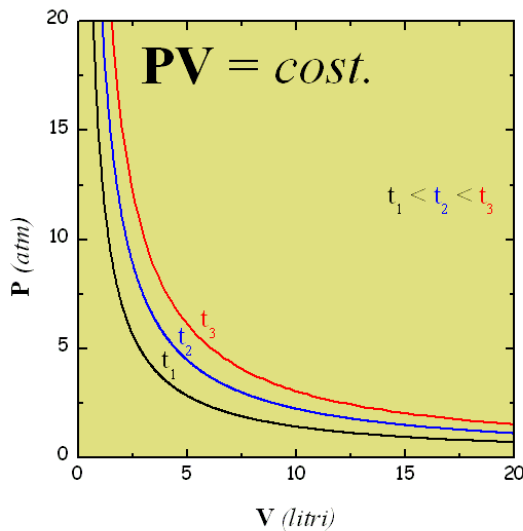
$$V_t = V_0 (1 + \alpha t)$$

(legge isobara: $P = \text{cost}$)

Gay Lussac (1803)

$$P_t = P_0 (1 + \alpha t)$$

(legge isocora: $V = \text{cost}$)



$$\text{Dalla quale si trova che } \alpha = \frac{1}{273,15}$$

Legge di Avogadro: volumi uguali dello stesso gas o di gas diversi nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione contengono un ugual numero di molecole.

Le precedenti 4 leggi possono essere raggruppate in un'unica legge detta

‘Equazione di stato del Gas ideale’

$$PV = nRT$$

P = pressione

V = volume

n = numero di moli

T = temperatura assoluta \rightarrow $T(K) = t(^{\circ}C) + 273.15$

R = costante universale dei gas

Il valore della costante dei gas R dipende dalle unità utilizzate per la pressione e il volume. Per P e V espressi in *atm* ed in *litri*

$$R = 0.0821 \text{ (atm l K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

Miscela gassosa

Legge delle pressioni parziali (Dalton)

$$P_{tot} = P_A + P_B + P_C + \dots = \sum P_i$$

Pressione che eserciterebbe ogni singolo componente, se alla stessa temperatura, avesse a disposizione tutto il volume.

$$P_A = n_A \frac{RT}{V_{tot}}$$

Legge dei volumi parziali (Amagat)

$$V_{tot} = V_A + V_B + V_C + \dots = \sum V_i$$

Volume che occuperebbe ogni singolo componente alle stesse condizioni di temperatura e pressione.

$$V_A = n_A \frac{RT}{P_{tot}}$$

$$P_A / P_{tot} = V_A / V_{tot} = n_A / n_{tot} = \chi_A \quad \text{frazione molare}$$

$$P_A = \chi_A P_{tot}$$

$$V_A = \chi_A V_{tot}$$

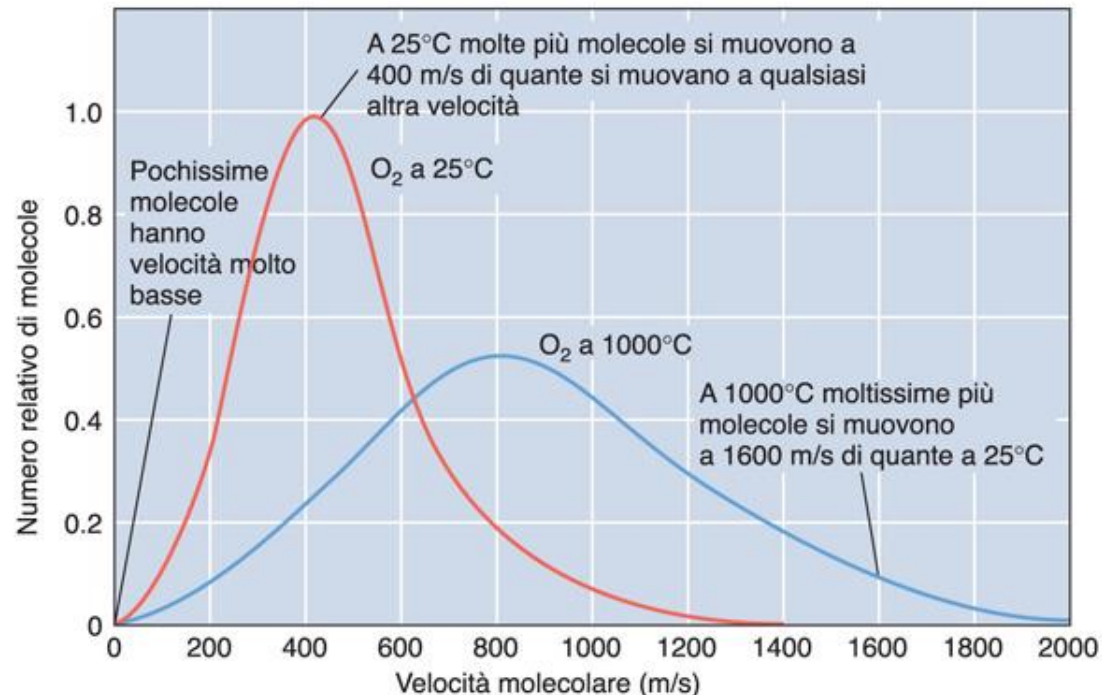
Teoria Cinetica dei Gas

- a) Il gas è costituito da particelle puntiformi (volume e forze di interazione trascurabili)
- b) Le particelle si muovono con moto rettilineo uniforme; urti elastici tra loro e le pareti → pressione
- c) Le particelle trasformano l'energia termica in energia cinetica → $T \propto \langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle$

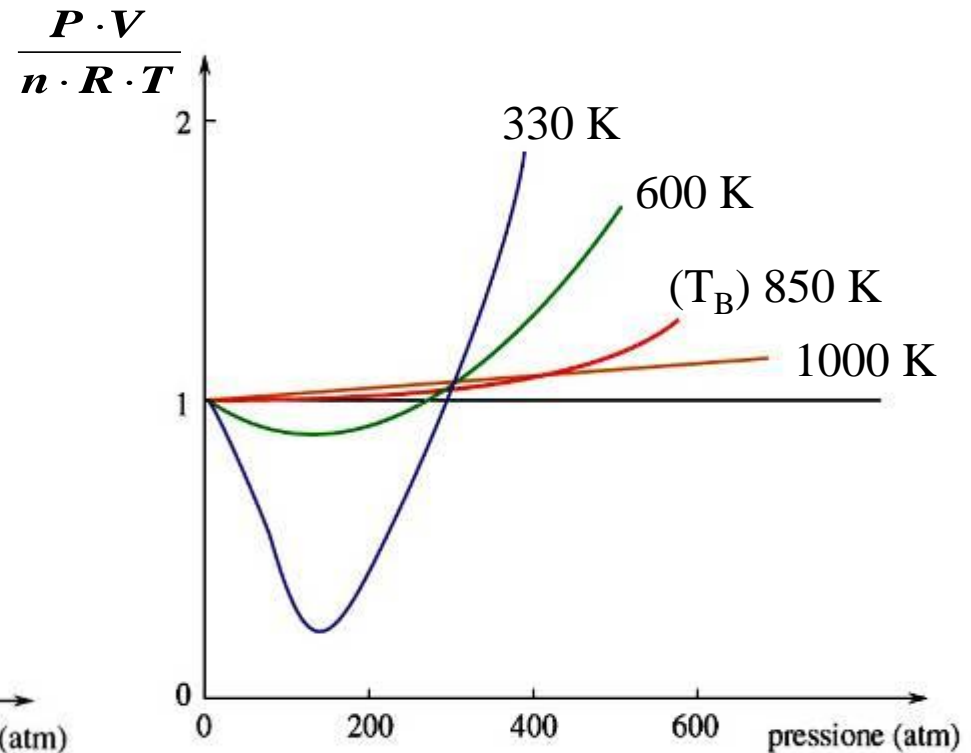
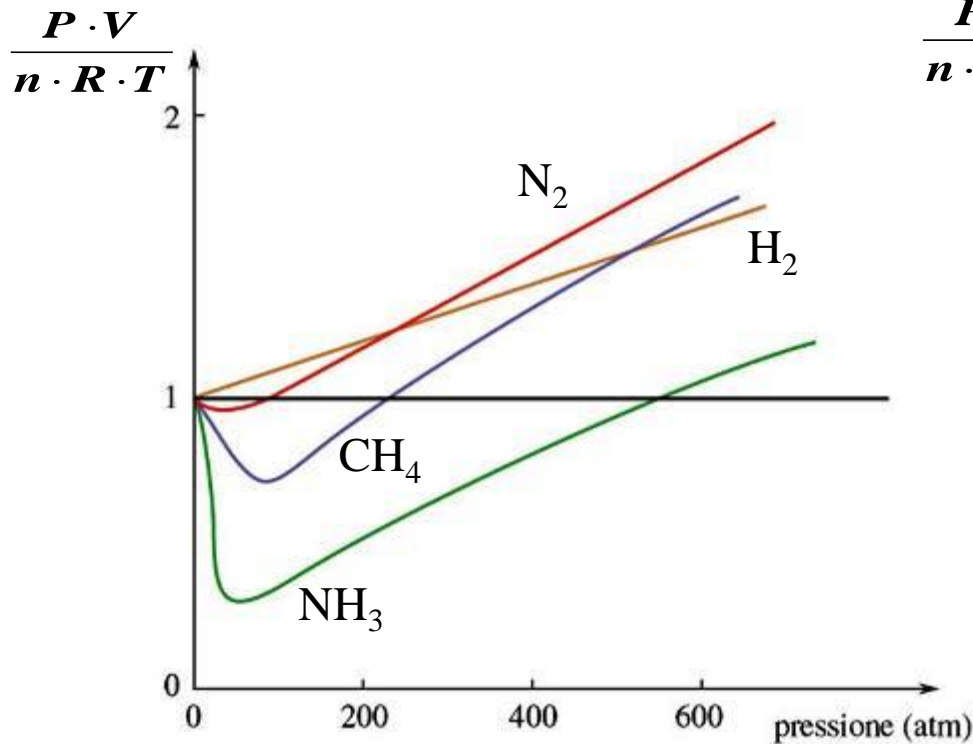
Es. Per $V = \text{cost}$ e $T_2 > T_1 \rightarrow v_2 > v_1 \rightarrow$ a T_2 urti più forti sulle pareti → maggiore pressione

$$P \cdot V = \frac{1}{3} N_A m \bar{v}^2$$

Distribuzione delle velocità
molecolari di Maxwell



Gas Reali



Andamento del *fattore di comprimibilità*, $\frac{P \cdot V}{n \cdot R \cdot T}$ in funzione di P

T_B : *temperatura di Boyle*; la curva è tangente al valore (ideale) 1, ed il gas si comporta idealmente per un ampio intervallo di P

Equazione di van der Waals

Applicabile in un intervallo di temperatura più ampio.

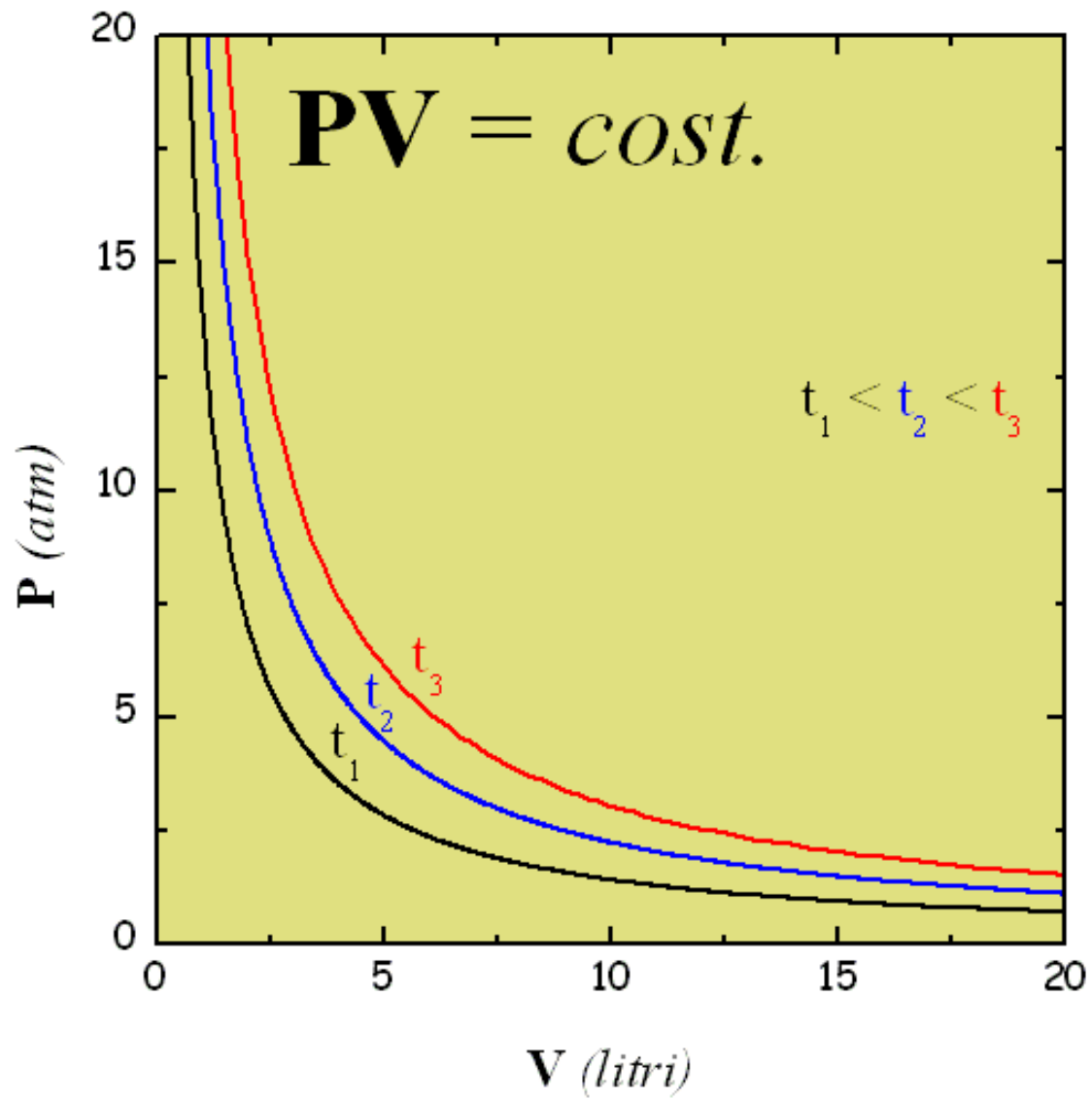
$$(P + n^2 \cdot \mathbf{a}/V^2) (V - n \cdot \mathbf{b}) = n \cdot R \cdot T$$

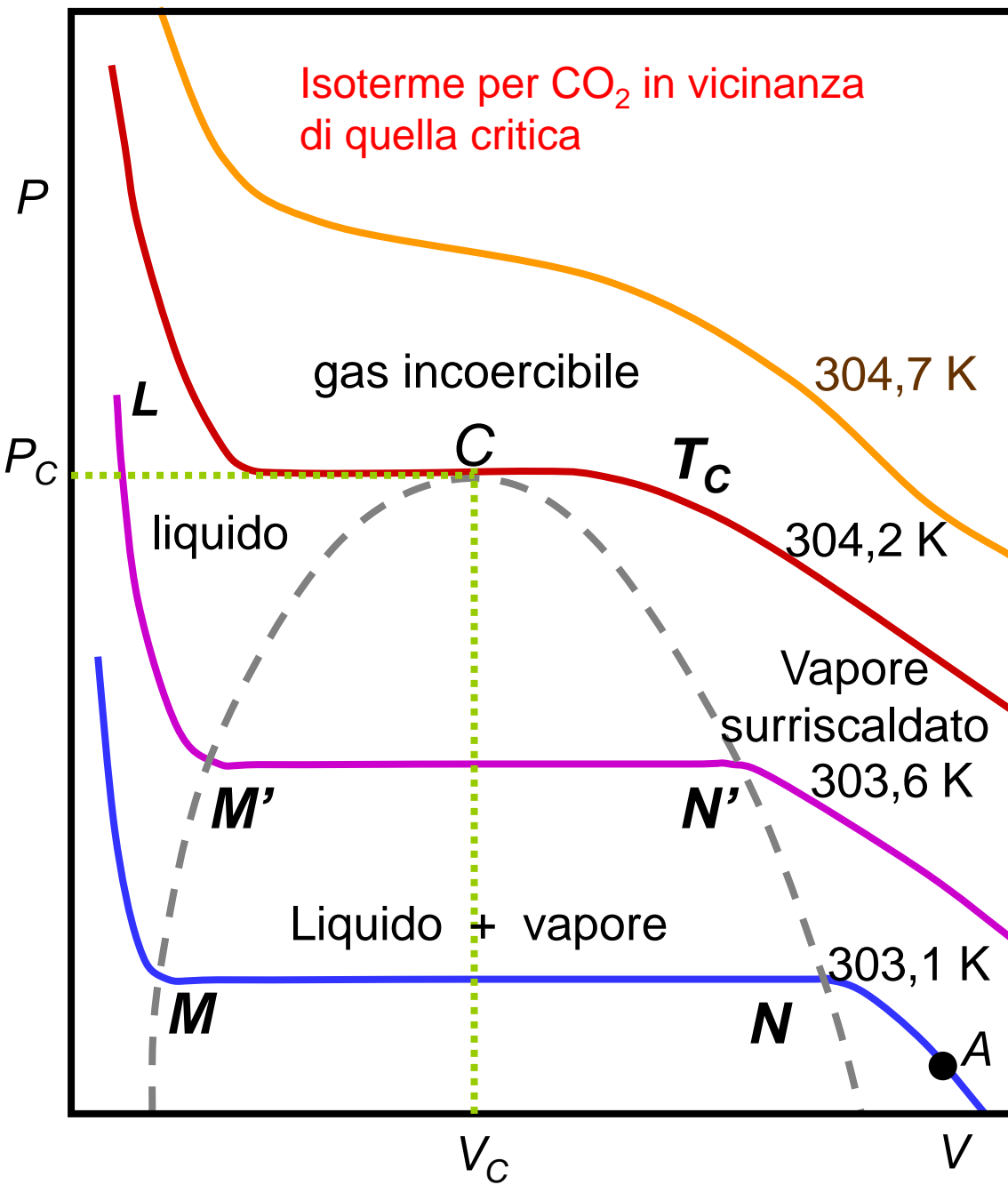
$n^2 \cdot \mathbf{a}/V^2 \rightarrow$ pressione interna o pressione di coesione

$n \cdot \mathbf{b} \rightarrow$ covolume

a e b si determinano sperimentalmente e variano da gas a gas

Liquefazione dei gas

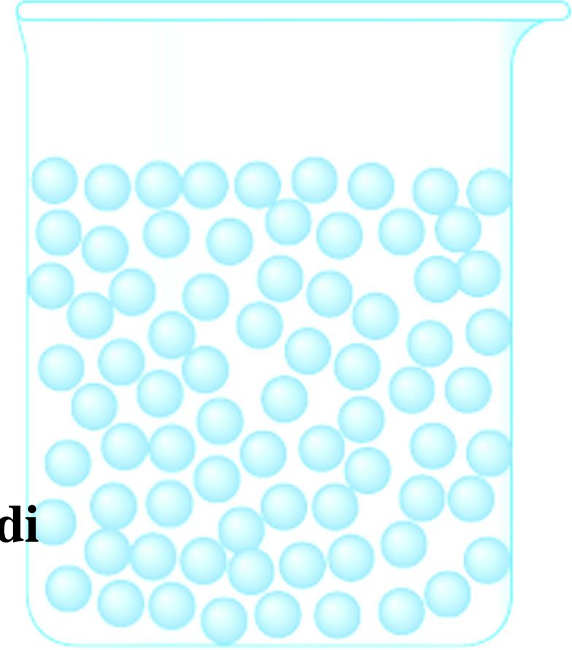




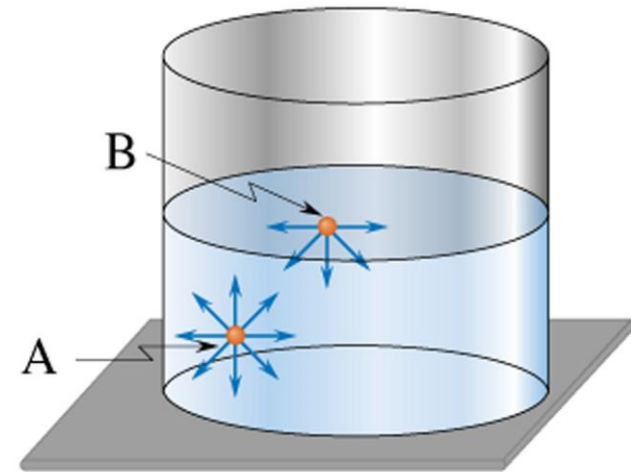
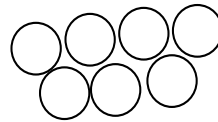
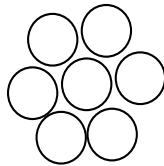
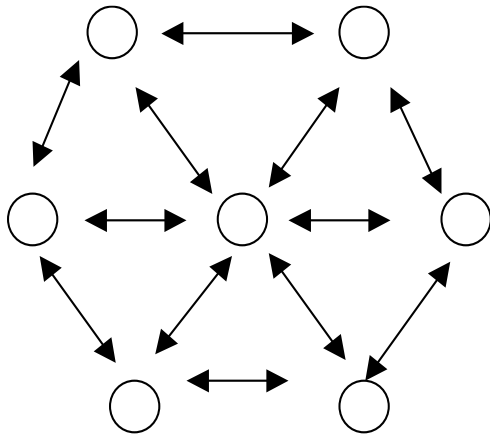
Temperatura e Pressione critica di alcuni gas		
Gas	T_C ($^{\circ}\text{C}$)	P_C (<i>atm</i>)
He	-268	2,3
H_2	-240	12,8
N_2	-147	33,5
O_2	-119	49,7
CH_4	-82,8	45,6
CO_2	31	72,8
NH_3	132,6	111,5
H_2O	374	217,7

Proprietà dei liquidi

- ⇒ Hanno volume proprio
- ⇒ Ordine a corto raggio e disordine a lungo raggio
- ⇒ Densità leggermente minore dei corrispondenti solidi
- ⇒ Sono poco comprimibili
- ⇒ Si espandono all'aumentare di T
- ⇒ Diffondono l'uno nell'altro (quando hanno energia di coesione confrontabile)
- ⇒ Sono isotropi
- ⇒ Viscosità dipende dalla massa e dalla forma molecolare

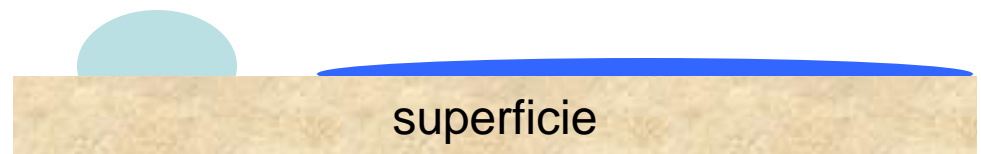


⇒ **Tendono ad avere la minima superficie possibile**



Definizione: La tensione superficiale è il lavoro che occorre spendere per aumentare la superficie di una unità.

⇒ **Bagnano la superficie con cui vengono a contatto solo se si spargono su di essa sotto forma di film sottile**



Evaporazione

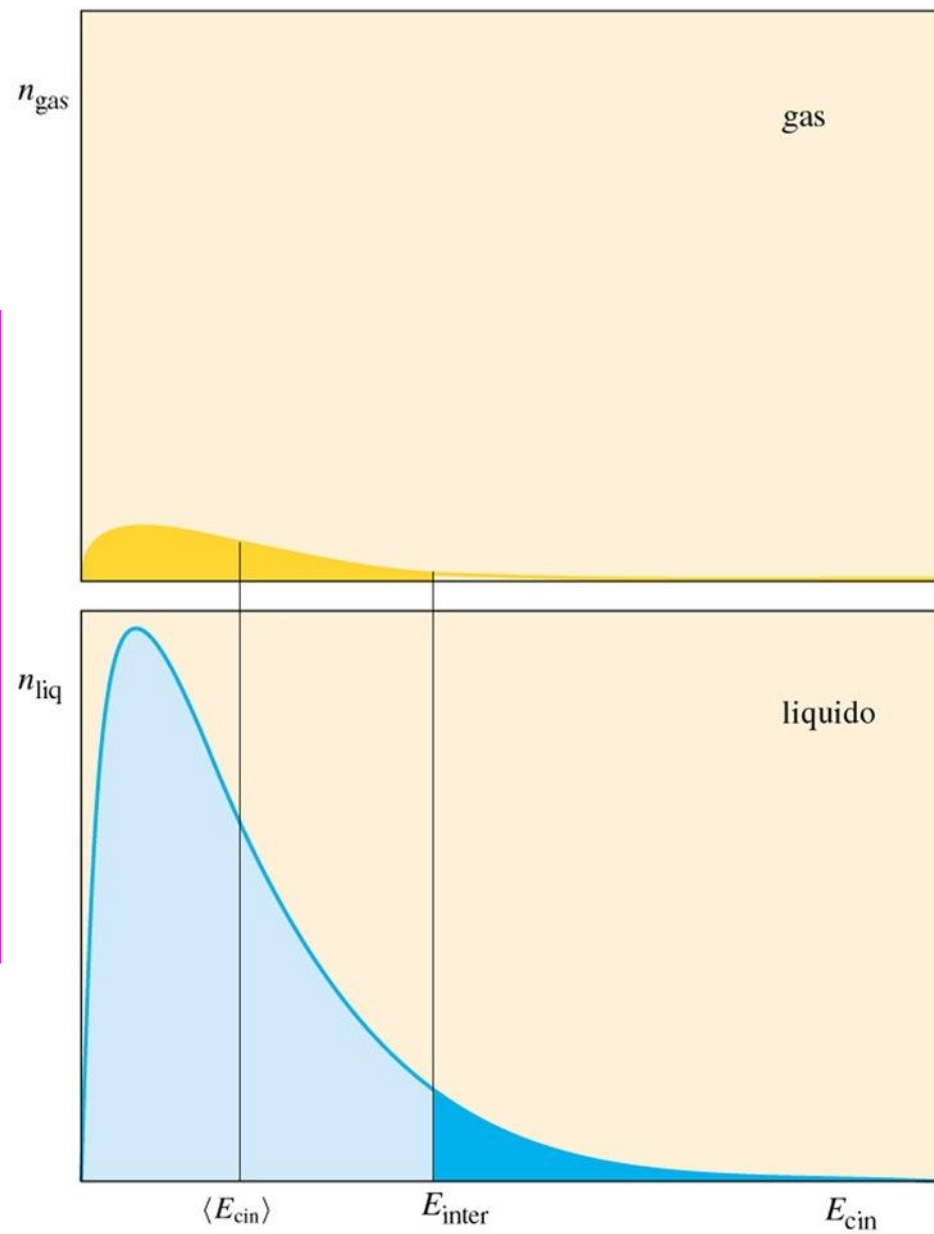
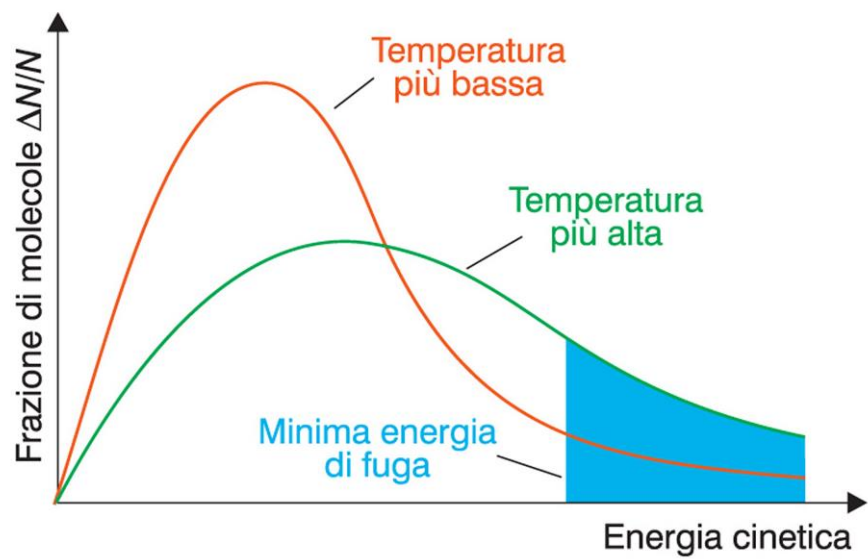
Entalpia molare di evaporazione (o di vaporizzazione): ΔH_{vap} , energia che occorre fornire a una mole di liquido perché evapori a temperatura costante.

	ΔH_{vap} (kJ mol ⁻¹)
Acqua, H ₂ O	41,67
Alcol etilico, C ₂ H ₅ OH	35,58
Benzene, C ₆ H ₆	30,75
Tetracloruro di carbonio, CCl ₄	30,00
Cloroformio, CHCl ₃	29,37
Etere etilico, (C ₂ H ₅) ₂ O	25,98

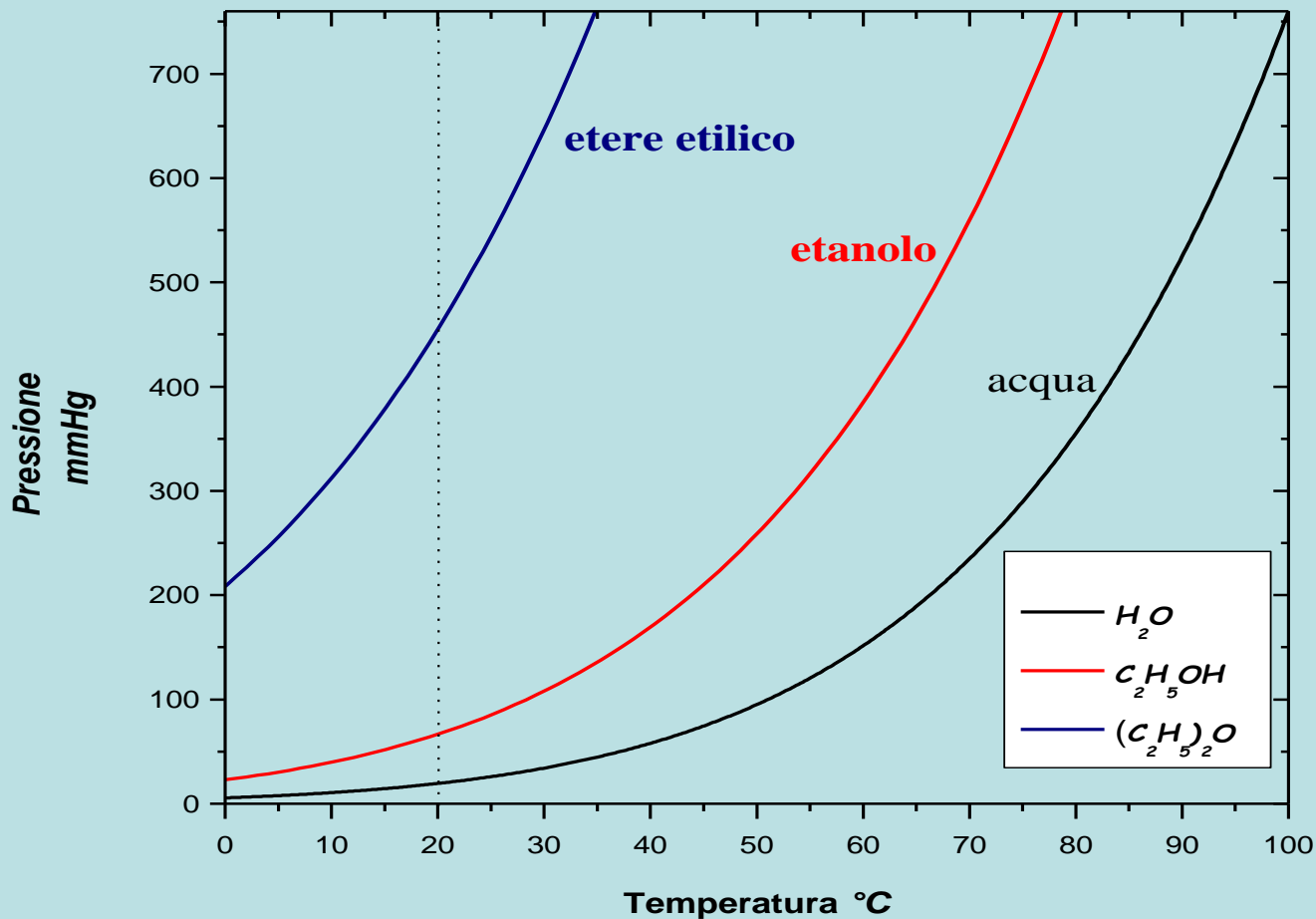


Liquido \longrightarrow vapore *evaporazione* (si raffredda)

Vapore \longrightarrow liquido *condensazione* (si riscalda)



In un recipiente chiuso si instaura un equilibrio tra particelle

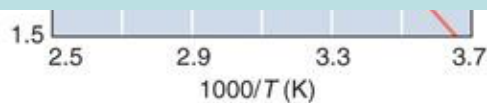


(b)

$\Delta H_{vap} / RT$

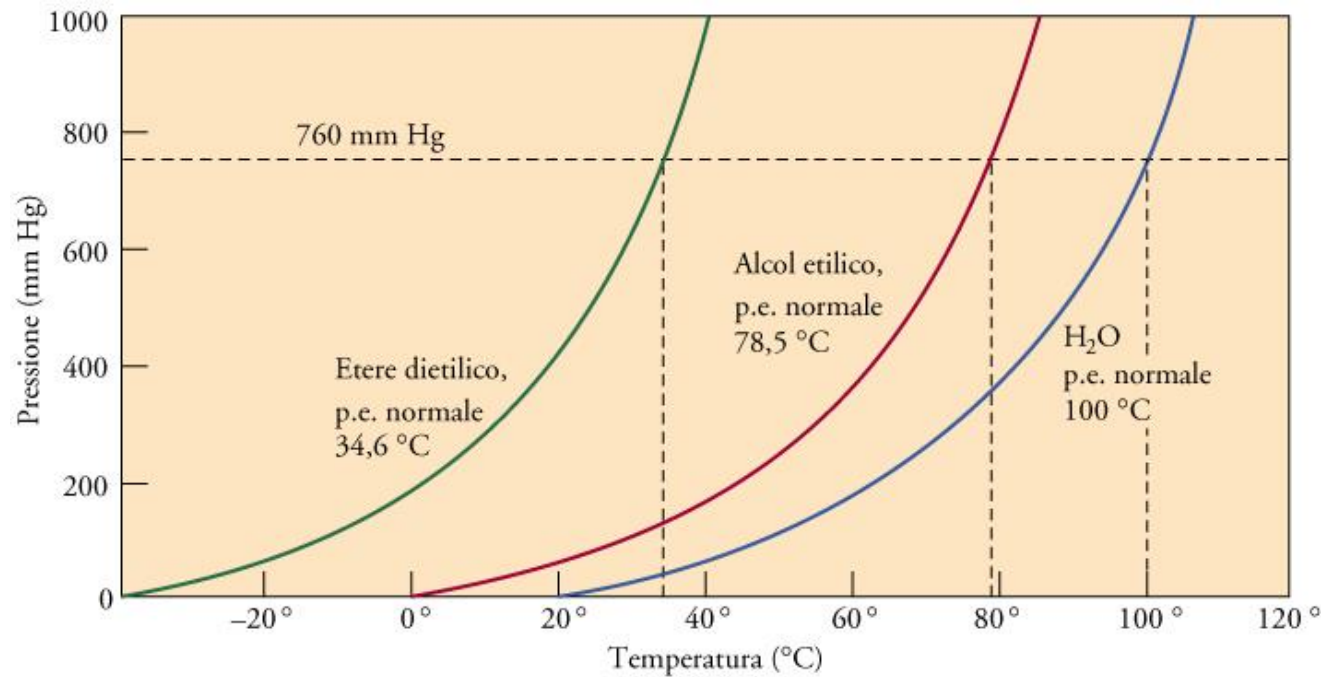
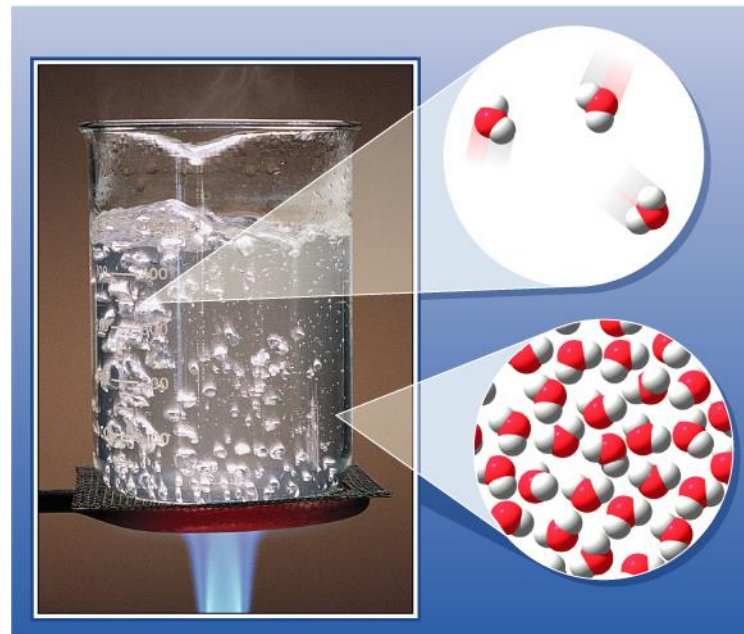


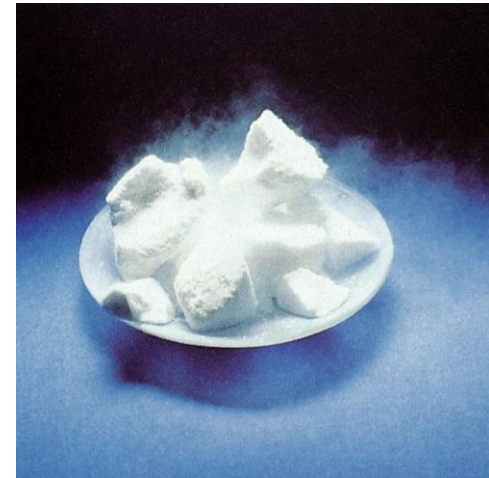
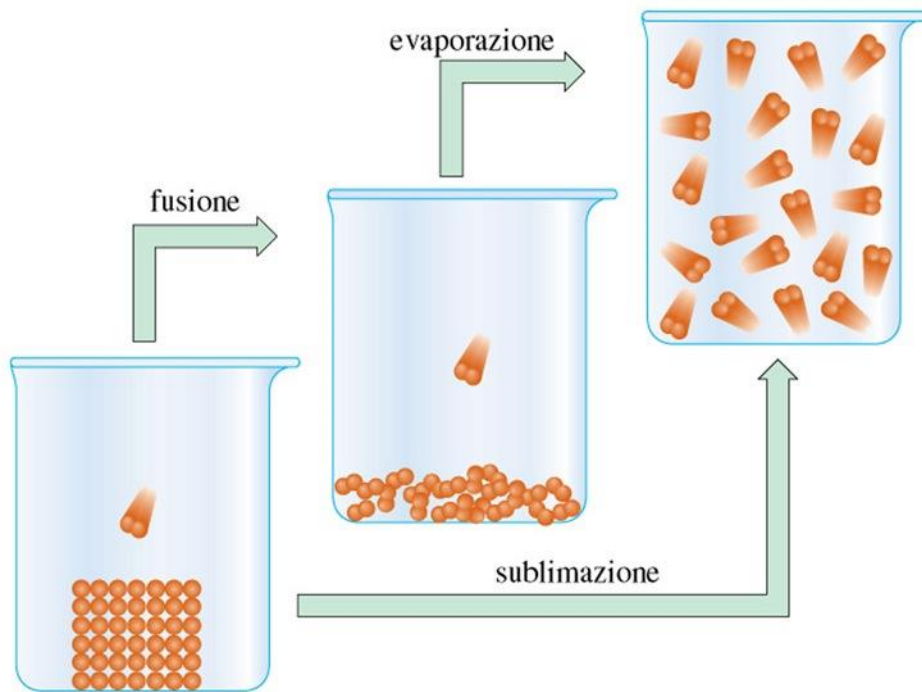
(a)



(b)

Ebollizione

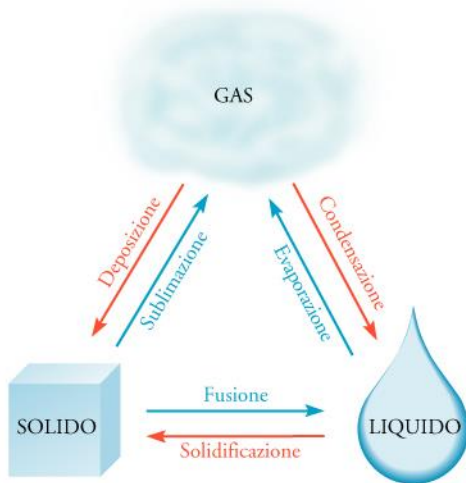


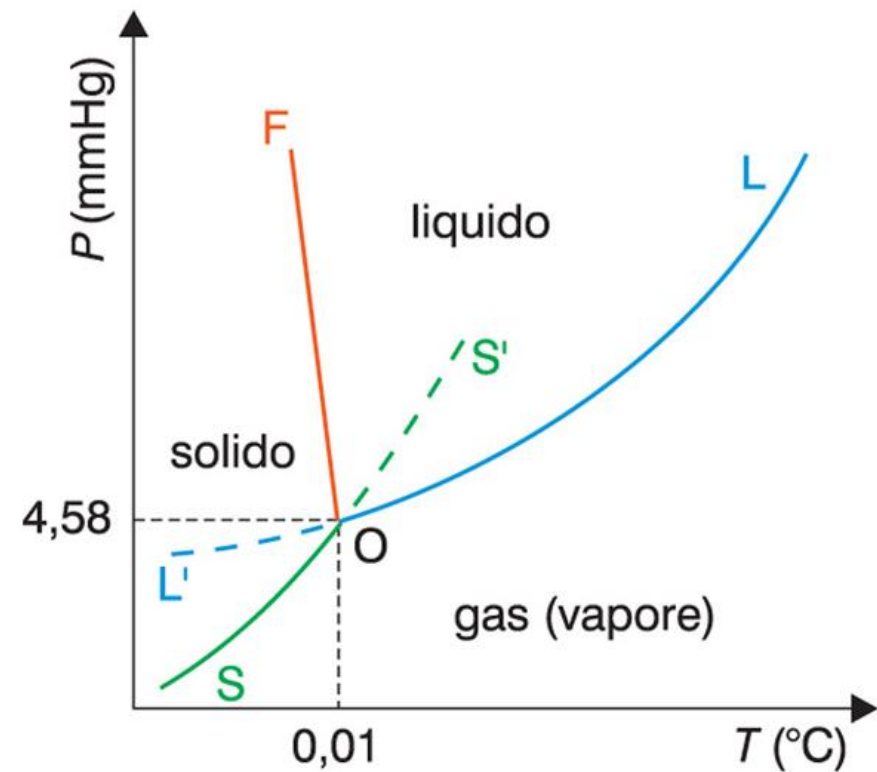


$$P = C e^{-(\Delta H_{sub} / RT)}$$

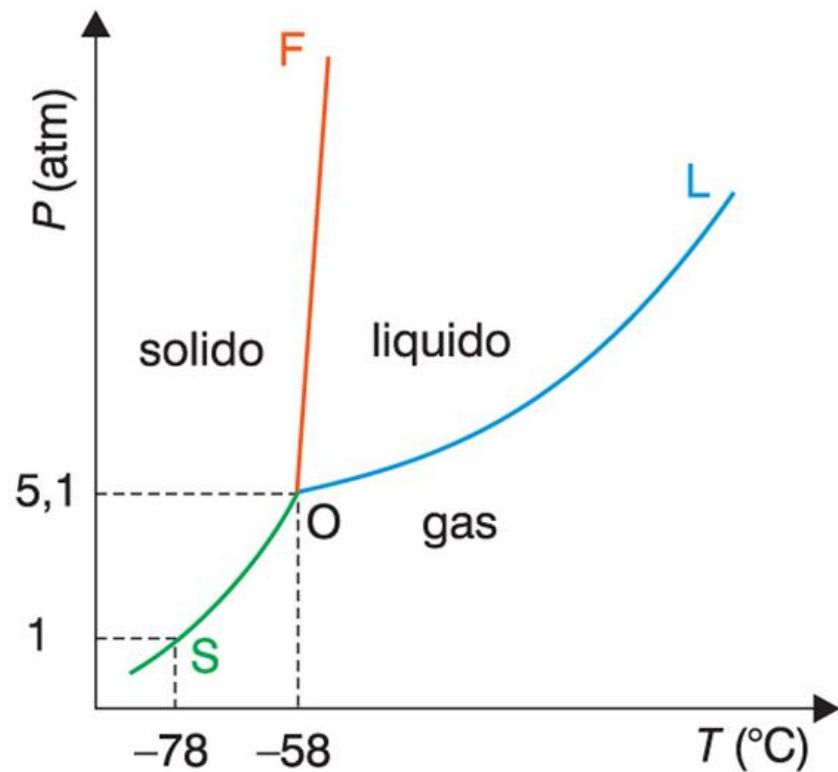
ΔH_{sub} = *entalpia molare di sublimazione*

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap}$$





H_2O



CO_2

